

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS

BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS

- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327197
(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.CI. G03G 9/08

(21)Application number : 10-129779 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 13.05.1998 (72)Inventor : KASUYA TAKASHIGE
KARAKI YUKI
YOSHIDA SATOSHI
YUSA HIROSHI
TANAKA ATSUSHI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide color toner excellent in a transfer characteristic, having a less remaining toner and a transfer error in the toner having toner particles containing binding resin and coloring agent, inorganic fine powder and hydrotalcite compound by specifying a shape coefficient measured by a toner image analyzing device.

SOLUTION: This is a toner having toner particles containing at least binding resin and coloring agent, inorganic fine powder and hydrotalcite compound, wherein a value of shape coefficient SF-1 measured by a toner image analyzing device is 100–160, and the value of SF-2 is 100–140. Further, it is preferable that the coefficient SF-1 value is 110–160, SF-2 value is 115–140, a ratio B/A is not more than 1.0, where A is a value obtained by subtracting 100 from the SF-1 value and B is a value obtained by subtracting 100 from the SF-2 value. Also, it is preferable that the contained inorganic fine powder is one kind or more of organic fine powder selected from among titania, alumina, silica or its complex oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-327197

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl.
G 0 3 G 9/08

識別記号

F I
G 0 3 G 9/083 7 1
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-129779

(22)出願日 平成10年(1998)5月13日

(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 粕谷 貴重
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 唐木 由紀
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 吉田 智
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敏介 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】トナー

(57)【要約】

【課題】トナー像の転写性に優れ、転写残トナーが少なく、厳しい環境下での多数枚プリントによっても高品位な画像が得られるトナーを提供することにある。

【解決手段】少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～160であり、かつSF-2の値が100～140であることを特徴とするトナーに関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～160であり、かつSF-2の値が100～140であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が110～160であり、SF-2の値が115～140であり、かつ形状係数SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比B/Aが1.0以下であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物の中から選ばれる1種以上の無機微粉体であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーに含有される無機微粉体が疎水化処理されているものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の現像用トナー。

【請求項5】 該トナーに含有される疎水化無機微粉体が少なくともシリコーンオイルで処理したものであることを特徴とする請求項4に記載のトナー。

【請求項6】 該トナーが負帯電性を示すことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーの結着樹脂が酸価を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナーに関するものである。詳しくは、本発明は、予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体（感光体）上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0003】電気的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も用いられている。

2

【0004】一成分現像方式は二成分方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が不要な為、現像装置自体を小型化・軽量化できる。さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要がある為、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならない為、やはり小さく軽く出来るため好ましい。

【0005】また、プリンター装置はLED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来240、300dpiであったものが400、600、800dpiとなって来ている。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。このためトナーの小粒径化が進んでおり、特開平1-112253号公報、特開平1-191156号公報、特開平2-214156号公報、特開平2-284158号公報、特開平3-181952号公報、特開平4-162048号公報などでは特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。

【0006】現像工程で感光体上に形成されたトナー像は転写工程で転写材に転写されるが、感光体上に残った転写残トナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器にトナーは蓄えられる。このクリーニング工程については、従来ブレドクリーニング、ファーブラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていて。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率の良いトナーが求められていた。

【0007】特開昭61-279864号公報においては形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報には転写に関してなんの記載もなく、また、実施例を行った結果、転写効率が低く、さらなる改良が必要である。

【0008】さらに、特開昭63-235953号公報においては機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、転写効率はいまだ不十分であり、さらなる改良が必要である。

【0009】また、近年では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した一次帯電及び転写プロセスから感光体当接部材を用いた一次帯電、転写プロセスが主流となりつつある。

【0010】例えば、特開昭63-149669号公報

や特開平2-123385号公報が提案されている。これらは、接触帯電方法や接触転写方法に関するものであるが、静電潜像担持体に導電性弹性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電潜像担持体を一様に帯電し、次いで露光、現像工程によってトナー像を得た後該静電潜像担持体に電圧を印加した別の導電性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電潜像担持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て転写画像を得ている。

【0011】しかしながら、このようなコロナ放電を用いないローラー転写方式においては、転写部材が転写時に転写部材を介して感光体に当接されるため、感光体上に形成されたトナー像を転写材へ転写する際にトナー像が圧接され、所謂転写中抜けと称される部分的な転写不良の問題が生じる。

【0012】また、トナーが小径化するに従い、転写でトナー粒子にかかるクーロン力に比して、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力やファンデルワールス力など）が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向があった。

【0013】更にまた、近年では電子写真法を用いた複写機、プリンター、ファックス等においてはカラー化の需要が高まってきている。

【0014】一般にカラートナーは、その色味の関係から磁性体を含有した磁性トナーを用いることが困難なため非磁性トナーが用いられる。黒トナーに磁性トナーを用い、カラートナーに非磁性トナーを用いたカラー電子写真装置においては、非磁性トナーの最適転写電流値が磁性トナーの最適転写電流値よりも高い値になる。このため機器本体の転写条件を非磁性トナーに合わせた場合、磁性トナーは転写材に転写されたトナーが潜像担持体に戻ってしまういわゆる再転写の問題が生じる。また逆に黒トナーに最適転写条件を合わせた場合では、非磁性トナーの転写不良が生じる。

【0015】このような磁性トナーと非磁性トナーを同時に用いる場合の転写は、小型・軽量かつ低コストで高解像・高精細画像が得られるカラー電子写真装置を得るために是非とも改善されねばならない問題であった。

【0016】一方、ハイドロタルサイト類を含有したトナーとしては、特許第2584306号においてMg-A1系が提案されているが、感光体表面からのNO_x等の除去をしており、帯電安定性等不十分である。また、特許第2682331号、特開平6-138697号公報等に帯電安定性を目的として、例えばMg-A1系に2価金属（Zn等）の1種又は2種を追加した3又は4元系のハイドロタルサイト類を含有したトナーの提案がされている。しかしながら、より厳しい環境における帯電安定性、転写性が未だ不十分である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記

の従来技術の問題点を解決したトナーを提供することにある。

【0018】即ち本発明の目的は、転写性に優れ、転写残トナーが少なく、ローラー転写方式においても転写中抜けが発生しないか、又はこれらの現像が抑制されたトナーを提供することにある。

【0019】さらに本発明の目的は、厳しい環境下でも帯電安定性に優れ、耐久時のチャージアップ・放置時のチャージダウンによる濃度の低下並びにカブリ等の画像欠陥が少ないトナーを提供することにある。

【0020】さらに本発明の目的は、幅広い転写電流条件で再転写を防止し、高い転写効率の得られるトナーを提供することにある。

【0021】さらに本発明の目的は、静電潜像担持体に圧接する部材の汚染による帯電異常や画像欠陥が発生しないか、又はこれらの現象が抑制されたトナーを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～160であり、かつSF-2の値が100～140であることを特徴とするトナーに関する。

【0023】更に本発明は、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100～150であり、かつSF-2の値が100～140であることを特徴とするトナーに関する。

【0024】更に本発明は、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が110～160であり、SF-2の値が115～140であり、かつ形状係数SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比B/Aが1.0以下であることを特徴とするトナーに関する。

【0025】更に本発明は、該トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカ、あるいはその複酸化物の中から選ばれる1種以上の無機微粉体であることを特徴とするトナーに関する。

【0026】更に本発明は、該トナーに含有される無機微粉体が疎水化処理されているものであることを特徴とするトナーに関する。

【0027】更に本発明は、該トナーに含有される疎水化無機微粉体が少なくともシリコーンオイルで処理されたものであることを特徴とするトナーに関する。

【0028】更に本発明は、該トナーが負帯電性を示すことを特徴とするトナーに関する。

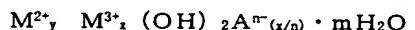
【0029】更に本発明は、該トナーの結着樹脂が酸価を有することを特徴とするトナーに関する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明者らは、少なくとも結着樹

脂と着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100~160であり、かつSF-2の値が100~140であるトナーを用いることによって、本発明の目的が高度に達成できることを見出した。

【0031】詳細は不明であるが、形状を規定したトナ



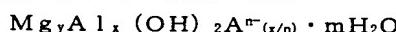
(ただし、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $y = 1 - x$ 、 $m \geq 0$ 、
 M^{2+} ：少なくともMg, Zn, Ca, Ba, Ni, Sr, Cu, Feから選ばれる2価の金属イオン、 M^{3+} ：少なくともAl, B, Ga, Fe, Co, Inから選ばれる3価の金属イオン、 A^- ：n価のアニオン。)

【0034】2価又は3価金属は、少なくとも1種以上存在し、異なる元素を複数含有する固溶体であっても構わない。また、1価の金属を微量含んでも構わない。

【0035】本発明に使用されるハイドロタルサイト類の A^- （n価のアニオン）としては、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 I^- 、 F^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 $CH_3C O O^-$ 、 NO_3^- が例示され、単独或は複数存在しても構わない。

【0036】本発明に使用されるハイドロタルサイト類の比表面積は、 $1.0 m^2/g$ 以上、より好ましくは $5.0 m^2/g$ 以上が好ましい。

【0037】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用い



(ただし、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $y = 1 - x$ 、 $m \geq 0$ 、
 A^- ：n価のアニオン。)

【0042】更に本発明は、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が100~160、より好ましくは110~150であり、かつSF-2の値が100~140、より好ましくは115~140であること、さらに該トナーの形状係数SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比B/Aが1.0以下であることを特徴とする。

【0043】本発明者らは、トナーの形状係数を上記の如く規定し、本発明のハイドロタルサイト類化合物を含有することにより、帶電安定性・転写性の向上が更に高度に達成でき、ドット再現性も優れたものとなることを見出した。

【0044】本発明において、形状係数を示すSF-1, SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800) を用い、1000倍に拡大した $2\mu m$ 以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置（Luzex III）に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数SF-1, SF-2と定義する。

【0045】

一に対してハイドロタルサイト類化合物を外添することにより、帶電安定性に優れ、かつ転写性に優れることが明らかとなった。

【0032】本発明のハイドロタルサイト類化合物は、下記一般式(1)で示される不定比化合物である。

【0033】

【数1】

(1)

て試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0038】本発明に使用されるハイドロタルサイトは、表面処理剤によって疎水化処理を行うことが環境安定化を図る上でも好ましい。表面処理剤としては、高級脂肪酸類、カップリング剤類、エステル類、シリコーンオイル等のオイル類等が使用可能である。

【0039】ハイドロタルサイト類化合物のトナーに対する添加量としては、トナー100重量部に対して0.03~3重量部（より好ましくは0.1~1.0重量部）である。添加量が0.03重量部未満となると本発明の効果が不十分となり、3重量部を超えると環境安定性が不十分となる。

【0040】また、本発明のハイドロタルサイト類化合物は、2価の金属イオンがMg、3価の金属イオンがAlである一般式(2)で表示されるものが好ましい。

【0041】

【数2】

(2)

【数3】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0046】形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合を示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合を示している。

【0047】トナーの形状係数SF-1, SF-2は、それぞれ100に近い方が転写性に優れるが、トナーの形状係数SF-1が110以下の時あるいはトナーの球状係数SF-2が110以下の時、及びSF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比B/Aの値が1.0を超えるときは、一般にクリーニング不良が発生しやすく、トナーの形状係数SF-1が160を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帶電量分布がブロードになりやすく地カブリや反転カブリが生じやすい。また、SF-2が140

を超えると、静電潜像担持体（感光体）から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、および文字やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。この際、粉碎法で製造したトナーが好ましく用いられる。

【0048】また、B/Aは図4において、原点を通る直線の傾きを示し、好ましくはこの値が0.2～0.9（さらには0.35～0.85）であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるために好ましい。また、さらにトナー粒子表面に無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けの改善が高度に達成される。

【0049】本発明では、上記効果以外にトナー形状を上記の如く規定することにより、トナー像の密な充填が可能となり、得られる画像に平滑性が増し、品位ある画像となる。

【0050】本発明において更に高画質化のためより微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は重量平均径が $4\text{ }\mu\text{m} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が $4\text{ }\mu\text{m}$ 未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体上に転写残のトナーが多く、さらに、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすく、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $8\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じやすい。

【0051】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-I型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機器製）及びP C 9801パーソナルコンピューター（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルフォン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない前記コールターカウンターTA-I型によりアパーチャーとして $100\text{ }\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D₄）、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径（D₁）を求めた。

【0052】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重

合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい接着樹脂である。

【0053】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル单量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアリシン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0054】本発明のトナーに用いる結着樹脂が酸価を有することが好ましい。樹脂が酸価を有することで、本発明のハイドロタルサイト類化合物との組み合わせにおいて、帶電の立ち上がりがより速く、帶電安定性がより

高度に達成できる。結着樹脂の酸価としては、1～35 mg KOH/g（より好ましくは5～25 mg KOH/g）が良い。1 mg KOH/g未満だと帶電の立ち上がりが悪く、35 mg KOH/gを超えると環境安定性が劣る。

【0055】本発明に使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシャートロブッシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。高級脂肪族アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその化合物、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマン油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等示差熱分析における吸熱ピークを60℃以上120℃以下に有するものが好ましい。

【0056】これらの中でも、示差熱分析における吸熱ピークを60℃以上120℃以下に有する化合物が、ポリオレフィンもしくはフィッシャートロブッシュ法による炭化水素ワックスもしくは石油系ワックスもしくは高級アルコールである場合が本発明においては特に好ましい。

【0057】上記のある化合物を用いた場合、「再転写」防止効果がさらに高くなる。

【0058】これらの化合物は、比較的それ自身の極性が低くトナー母体の帶電を安定させるものと考えられる。

【0059】本発明のトナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又はトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0060】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エスチル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0061】また正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0062】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフタルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及

びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タンゲステン酸、燐モリブデン酸、燐タンゲステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0063】本発明による効果が効果的に発揮できるすなわち、帶電安定性・転写性向上が効率よく図れるのは、負帶電トナーの場合である。

【0064】負帶電性トナーの場合、本発明のハイドロタルサイト類はトナーに対して逆極性であり、これがトナー表面に存在することにより、帶電が減衰した場合マイクロキャリア的に帶電を上昇させ、逆にトナーがチャージアップした場合中和し、トナー帶電を均一化する。

【0065】正帶電性トナーに対してもチャージを補う効果があるものの安定性に関しては、負帶電性トナーとの組み合わせに劣る。

【0066】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は4μm以下さらには3μm以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は結着樹脂100質量部に対して0.1～20質量部、特に0.2～10質量部使用することが好ましい。

【0067】本発明のトナーに用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0068】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I. ピグメントイエロー-12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0069】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、18

11

5、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0070】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0071】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中の分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0072】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し30~200質量部添加して用いられる。

【0073】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナー帶電性コントロールの観点から珪素元素またはアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法による BET比表面積が好ましく2~3 m^2/g 、特に3~28 m^2/g 、更にモース硬度が5~7の磁性粉が好ましい。

【0074】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球体、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05~1.0 μm が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 μm 、さらには、0.1~0.4 μm が好ましい。

【0075】磁性体量は結着樹脂100質量部に対し30~200質量部、好ましくは40~200質量部、さらには50~150質量部が好ましい。30質量部未満ではトナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にムラが生じ画像ムラとなる傾向であり、さらに現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。一方、200質量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向であった。

【0076】また本発明のトナーに含有される無機微粉体としては公知のものが用いられるが、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物の中から選ばれることが好ましい。さらには、シリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは珪素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキ

12

シド、水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、またNa₂O、SO₃²⁻等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を珪素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0077】本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m^2/g 以上、特に50~400 m^2/g の範囲のものが良好な結果を与え、トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.1~8質量部、好ましくは0.5~5質量部、さらに好ましくは1.0を超えて3.0質量部まで使用するのが特に良い。い。

【0078】また、本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。

【0079】また、本発明においては、クリーニング性向上等のために、前記無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物に加えて、さらに一次粒径が30 nmを超える（好ましくは比表面積が50 m^2/g 未満）、より好ましくは50 nm以上（好ましくは比表面積が30 m^2/g 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0080】本発明のトナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーリング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0081】本発明に係わるトナーを作製するには、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を

お互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化、粉碎後、分級及び表面処理を行なってトナー粒子を得、無機微粉体及びハイドロタルサイト類化合物を添加混合することによって、本発明に係るトナーを得ることが出来る。分級及び表面処理の順序は、どちらが先でも良い。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0082】本発明のトナーの特定の円形度分布及び粒度分布を達成するためには、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により粉碎（必要に応じて分級）するだけでも良い。よりシャープな円形度分布を得る場合には、熱をかけて粉碎したり、さらに補助的に機械的衝撃を加える処理をすることが好ましい。

【0083】また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良いが、トナーの帶電量が低くなり転写特性及びその他画像特性、更に生産性の面でも機械的衝撃力による処理を加える方法が最も好ましい。

【0084】機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシステムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【0085】また、本発明のトナーの特定の円形度分布及び粒度分布を達成するためには、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0086】本発明は、像担持体の表面が高分子接着剤を主体として構成される場合に有効である。例えば、セレン、アモルファスシリコンなどの無機像担持体の上に樹脂を主体とした、保護膜を設ける場合、又は機能分離型有機像担持体の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂からなる表面層をもつ場合、さらにその上に上記のような保護層を設ける場合等がある。このような表面層に離

型性を付与する手段としては、①膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、②撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、③高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、などが挙げられる。①の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基等を導入することにより達成する。②としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。③としては、フッ素原子を含む化合物、すなわちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等の粉体が挙げられる。この中でも特にポリ4フッ化エチレンが好適である。本発明においては、③の含フッ素樹脂などの離型性粉体の最表面層への分散が特に好適である。

【0087】これらの手段によって像担持体表面の水に対する接触角を85度以上（好ましくは90度以上）とすることができる。85度未満では耐久によるトナーおよびトナー担持体の劣化が生じやすい。

【0088】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を像担持体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機像担持体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。

【0089】該粉体の表面層への添加量は、表面層総質量に対して、1～60質量%、さらには、2～50質量%が好ましい。1質量%より少ないとトナー及びトナー担持体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量%を超えると膜の強度が低下したり、像担持体への入射光量が著しく低下したりするため、好ましくない。

【0090】本発明は、帶電手段が帶電部材を像担持体に当接させる直接帶電法の場合に特に効果的である。帶電手段が像担持体に接すことのないコロナ放電等に比べて、像担持体表面に対する負荷が大きいので像担持体寿命という点で改善効果が顕著であり、好ましい適用形態の一つである。

【0091】本発明に用いられる像担持体の好ましい様の一つを以下に説明する。

【0092】導電性基体としては、アルミニウム、ステンレス等の金属、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金等による被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチック等の円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0093】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良、感光層の電気的破壊に対する保護等を目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合ポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、

ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウム等の材料によって形成される。その膜厚は通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度である。

【0094】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、セレン、非晶質シリコン等の無機物質などの電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工あるいは蒸着等により形成される。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80質量%以下、好ましくは0~40質量%に選ぶ。また、電荷発生層の膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0095】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリンなどの含窒素環式化合物、ヒドrazン化合物、スチリル化合物、セレン、セレンテルル、非晶質シリコン、硫化カドニウム等が挙げられる。

【0096】また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【0097】また、表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤等が単独あるいは2種以上組み合わされて用いられる。

【0098】また、保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属、金属酸化物等が挙げられ、好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ、酸化ジルコニウム等の超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入

射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における保護層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、保護層中の含有量は、保護層総質量に対して2~90質量%が好ましく、5~80質量%がより好ましい。保護層の膜厚は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0099】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透（ディッピング）コーティングすることによって行うことができる。

【0100】次に、本発明のトナーを用いる画像形成方法に適用可能な接触転写工程について具体的に説明する。

【0101】接触転写工程とは、静電荷像担持体又は中間転写体と転写材を介して転写手段を当接しながら現像画像を転写材に静電転写するのであるが、転写手段の当接圧力としては線圧 2.9 N/m (3 g/cm) 以上であることが好ましく、より好ましくは 19.6 N/m (20 g/cm) 以上である。当接圧力としての線圧が 2.9 N/m (3 g/cm) 未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0102】接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。図5に示した転写ローラー114は少なくとも芯金114aと導電性弾性層114bから構成され、導電性弾性層はカーボンの如き導電材を分散させたウレタンやE P D Mの如き、体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 程度の弾性体で作られている。

【0103】本発明は、静電潜像担持体（感光体）の表面が有機化合物である様な画像形成装置において特に効率的に用いられる。即ち、有機化合物が感光体の表面層を形成している場合には、無機材料を用いた他の感光体よりもトナー粒子に含まれる結着樹脂との接着性に優れ、転写性がより低下する傾向にあるためである。

【0104】本発明に係る感光体の表面物質としては、たとえばシリコーン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩化ビニル、ステレン-アクリロニトリル、ステレン-メチルメタクリレート、ステレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネートが挙げられるが、これらに限定されることなく他のモノマーあるいは前述の結着樹脂間での共重合体およびブレンド体も使用することができる。

【0105】本発明は、直径が 50 mm 以下の小径の感光体を有する画像形成装置に対し特に効率的に用いられる。即ち、小径感光体の場合には、同一の線圧に対する曲率が大きく、当接部における圧力の集中が起こりやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、本発明は、転写部での曲率半径が 25 mm

以下の画像形成装置に対しても有効である。

【0106】また本発明のトナーは、トナー担持体上のトナーを規制する部材によってトナー担持体上のトナーカー層厚よりも像担持体とトナー担持体の最近接間隙が広くなるように設定して用いるが、トナー担持体上の磁性トナーを規制する部材がトナーを介してトナー担持体に当接されている弹性部材によって規制されることが、トナーを均一帯電させる観点から特に好ましい。

【0107】また、本発明に使用されるトナー担持体の表面粗さはJIS中心線平均粗さ(R_a)で $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0108】 R_a が $0.2 \mu\text{m}$ 未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不充分となる。 R_a が $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、トナー担持体上のトナーコート層にムラが生じ、画像上で濃度ムラとなる。さらに好ましくは、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0109】さらに本発明の磁性トナーは高い帯電能力を有するために現像に際しては、トナーの総帯電量をコントロールすることが望ましく、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び/又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0110】トナー担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、導電性酸化亜鉛等の導電性金属酸化物及び金属複酸化物、などが単独もしくは2つ以上好ましく用いられる。また、該導電性微粒子が分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂など公知の樹脂が用いられる。

【0111】特に熱硬化性もしくは、光硬化性の樹脂が好ましい。

【0112】本発明において一成分現像方法を用いる場合には、高画質を得るためにトナー担持体上に、トナー担持体-潜像担持体の最近接距離($S-D$ 間)よりも小さい層厚で、磁性トナーを塗布し、交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることが好ましい。

【0113】本発明においてはオゾンが発生しないように帯電部材が感光体に当接されていることが環境保全上好ましい。

【0114】帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}^2$ で、直流電圧に交流電圧を重畠したものを用いたときには、交流電圧= $0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数= $50 \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧= $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

(実施例1)

- ・磁性体(平均粒径 $0.22 \mu\text{m}$ 、球状)
- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体

る。

【0115】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0116】接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)及びフッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0117】次に本発明の画像形成方法の好ましい形態を図に沿って具体的に説明する。

【0118】図1において、100は静電潜像担持体(感光体)で、その周囲に一次帯電部材117、現像器140、転写手段114、クリーナ116、レジストローラー124等が設けられている。静電潜像担持体100に当接する一次帯電部材117にバイアスを印加して、静電潜像担持体100は一様に一次帯電される。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を潜像担持体100に照射、露光することによって静電潜像が形成される。現像器140は図2に示すように潜像担持体100に近接して、アルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状の基体上に被覆層を設けたトナー担持体(現像スリーブ)102が配設され、潜像担持体100とトナー担持体102との間隙は、図示されないトナー担持体/潜像担持体間隙保持部材等により一定に維持されている。また現像器内には攪拌棒141が配設され、現像スリーブ内には複数の磁極を有するマグネットローラー104がトナー担持体102と同心的に固定、配設されており、トナー担持体102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、S₁は現像、N₁はトナー量規制、S₂はトナーの取り込み/搬送、N₂はトナーの吹き出し防止に影響している。トナー担持体102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として当接ブレード103が配設され、トナー担持体102に搬送されるトナー量を制御する。現像領域では、潜像担持体100とトナー担持体102との間に現像バイアスが印加され、トナー担持体上トナーは静電潜像に応じて潜像担持体100上に飛翔し可視像となる。

【0119】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0120】

100部

19

(ガラス転移点 $T_g = 63^\circ\text{C}$)

・モノアゾ染料の鉄錯体(負帯電性制御剤)

・低分子量ポリエチレン(DSC吸熱ピーク 106.7°C , $M_w/M_n = 1.08$)

【0121】上記材料をブレンダーにて混合し、 110°C に加熱した二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物を機械式粉碎器で微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級し、その後衝撃式表面処理装置(処理温度 60°C 、回転式処理ブレード周速 100 m/sec.)で磁性トナー粒子(1)を得た。

【0122】ついで、得られた磁性トナー粒子(1) 100 部に対し、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルで疎水化処理された一次粒径 1.2 nm の乾式シリカ 1.2 部とハイドロタルサイト [$\text{Mg}_{0.72}\text{Al}_{0.28}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.14} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$; BET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$] 0.3 部を添加し、混合機にて混合し磁性トナー1を得た。得られた磁性トナー1は重量平均粒径 $6.9\text{ }\mu\text{m}$ 、SF-1が 120 、SF-2が 115 であった。得られた磁性トナー1のその他の物性を表1に示す。

【0123】<評価方法>

(感光体製造例1) 感光体としては直径 30 mm のA1シリンダーを基体とした。これに、図3に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0124】(1)導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0125】(2)下引き層：変性ナイロン及び共重合フェノール樹脂
グラファイト(粒径約 $7\text{ }\mu\text{m}$)
カーボンブラック

【0131】次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -400\text{ V}$ 、重量する交流バイアス成分 $V_{ac} = 1600\text{ V}$, $f = 2000\text{ Hz}$ を用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速(100 mm/sec.)に対して順方向に 100% のスピード(100 mm/sec.)とした。

【0132】また、図5のような転写ローラー(導電性カーボンを分散したエチレン-プロピレンゴム製、導電性弹性層の体積抵抗値 $10^6\Omega\text{ cm}$ 、表面ゴム硬度 22° 、直径 20 mm 、当接圧 4.9 N/m (50 g/cm))を、感光体周速(100 mm/sec.)に対して等速とし、転写バイアスを $2 \sim 20\text{ }\mu\text{A}$ の間で振って転写性のラチチュードを評価した。トナーとして磁性トナー1を使用し、 28.5°C 、 $85\%RH$ 環境下で転写バイアスを $2 \sim 20\text{ }\mu\text{A}$ の間で振って転写性のラチチュードを評価した。転写紙としては 90 g/m^2 の紙を使用

20

100部

2部

4部

ナイロンを主体とする。膜厚 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0126】(3)電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0127】(4)電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オスワルド粘度法による分子量2万)に $8:10$ の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体(粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$)を総固形分に対して3質量%添加し、均一に分散した。膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。水に対する接触角は 87° であった。

【0128】なお、接触角の測定は純水を用い、装置は協和界面科学(株)、接触角計CA-X型を用いた。

【0129】画像形成装置として、概ね図1に示されるものを用いた。

【0130】静電潜像担持体として(感光体製造例1)の有機感光体(OPC)、ドラムを用い暗部電位 $V_d = -600\text{ V}$ 、明部電位 $V_L = -200\text{ V}$ とした。感光ドラムと現像スリーブとの間隙を $300\text{ }\mu\text{m}$ とし、トナー担持体として下記の構成の層厚約 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ(R_a) $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面が鏡面である直径 20ϕ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用し、現像磁極が 9.5 mT (950ガウス)で、トナー規制部材として厚み 1.0 mm 、自由長 10 mm のウレタンゴム製ブレードを 14.7 N/m (15 g/cm)の線圧で当接させた。

100部

90部

10部

した。

【0133】この時の感光体から転写材への転写効率 90% 以上が得られる範囲は、 $4 \sim 18\text{ }\mu\text{A}$ と広い条件において高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。転写性はベタ黒の感光体上の転写残トナーをマイラーテープにより、テーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。

【0134】また、中央から左半分にベタ白画像、右半分にベタ黒画像を配置した画像で 30.0°C 、 $80\%RH$ 環境下で耐久をし、現像スリーブ上のトナーの帶電量を測定した。

【0135】評価結果を表2に示す。耐久初期・後期双方ともベタ白部とベタ黒部のトナー帶電量差が少なく、また耐久前期・後期でのベタ白部の帶電量差が少なく、

21

濃度変動、カブリ、画像飛び散りのないドット再現性に優れた画像が得られた。

【0136】(実施例2) 実施例1における衝撃式表面処理装置の条件を変更して、磁性トナー粒子(2)を得た。

【0137】得られた磁性トナー粒子(2)100部に対し、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルで疎水化処理された一次粒径11nmの乾式シリカ1.4部とハイドロタルサイト0.08部を添加し、混合機にて混合し磁性トナー2を得た。得られた磁性トナー2のその他物性を表1に示す。

【0138】トナーとして上記のトナー2を使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行ったところ、表2に示した様に良好な結果が得られた。

【0139】(実施例3) 実施例1における衝撃式表面処理装置の条件を変更して、磁性トナー粒子(3)を得た。

【0140】得られた磁性トナー粒子(3)100部に対し、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルで疎水化処理された一次粒径11nmの乾式シリカ1.4部

(比較例1)

- ・スチレンーアクリル酸ブチルージビニルベンゼン共重合体
(ガラス転移点Tg = 65°C)
- ・磁性体
- ・モノアゾ染料の鉄錯体(負帯電性制御剤)
- ・低分子量ポリプロピレン(DSC吸熱ピーク145°C, Mw/Mn =

8.8)

【0146】上記材料をブレンダーにて混合し、130°Cに加熱した二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンド効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子(5)を得た。

【0147】得られた磁性トナー粒子(5)100部に対し、1.0部のヘキサメチルジシラザンで疎水化処理した一次粒径約16nmの乾式シリカ(BET比表面積100m²/g)を1.2部添加し、混合機にて混合し磁性トナー5を得た。得られた磁性トナー5の物性を表1に示す。

【0148】トナーとして上記のトナー5を使用する以外は、実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、感光体から転写材への転写効率90%以上が得られる範囲は8μAのみであり、十分な転写ラチチュードは得られなかった。また、やや文字やラインの転写中抜けが多く、飛び散りが非常に多い画像であった。

【0149】(比較例2) 比較例1と同様にして、磁性トナー粒子(6)を得た。

【0150】得られた磁性トナー粒子(6)100部に対し、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルで疎水化処理された一次粒径11nmの乾式シリカ1.4部

22

とハイドロタルサイト0.7部を添加し、混合機にて混合し磁性トナー3を得た。得られた磁性トナー3のその他物性を表1に示す。

【0141】トナーとして上記のトナー3を使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、表2に示した様に良好な結果が得られた。

【0142】(実施例4) 実施例1における衝撃式表面処理装置の条件を変更して、磁性トナー粒子(4)を得た。

【0143】得られた磁性トナー粒子(4)100部に対し、ヘキサメチルジシラザンとシリコーンオイルで疎水化処理された一次粒径11nmの乾式シリカ1.4部とハイドロタルサイト1.2部を添加し、混合機にて混合し磁性トナー4を得た。得られた磁性トナー4のその他物性を表1に示す。

【0144】トナーとして上記の磁性トナー4を使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、表2に示した様に良好な結果が得られた。

【0145】

100部	
80部	
2部	
4部	

とハイドロタルサイト0.7部を添加し、混合機にて混合し磁性トナー6を得た。得られた磁性トナー6のその他物性を表1に示す。

【0151】トナーとして上記のトナー6を使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、感光体から転写材への転写効率90%以上が得られる範囲は6~8μAのみであり、十分な転写ラチチュードは得られず、しかも画像濃度が薄く貧弱な、飛び散りが非常に多い画像であった。

【0152】

【表1】

トナー組成・物性

	バイオケル 添加量 (質量部)	無機微粉体	無機微粉体 添加量 (質量部)	磁性体 含有量 (質量部)	樹脂樹脂 (mg KOH/g)	重量平均粒径 (μm)	SF-1	SF-2	比B/A	表面改質条件 周速 (m/s)
実施例1	T-1 0.3	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.2	100	17	6.9	120	115	0.75	100
実施例2	T-2 0.08	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.4	100	10	6.5	145	130	0.67	90
実施例3	T-3 0.7	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.4	100	5	6.3	155	134	0.62	80
実施例4	T-4 1.2	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.4	60	1.5	6.9	159	138	0.64	65
比較例1	T-5 -	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.2	60	0.5	8.5	165	142	0.63	50
比較例2	T-6 0.7	ベキサチルジテオソルシリコーンオイル 疎水化処理シリカ	1.2	50	0	11.5	175	142	0.56	未処理

【0153】

【表2】

評価結果					
	$\mu\text{-}$	$\mu\text{/耐久50枚目}-\text{帶電量 } \mu\text{C/g}$	$\mu\text{/耐久1000枚目}-\text{帶電量 } \mu\text{C/g}$	炒白部	炒黑部
実施例1	1	21.5	21.0	22.5	21.5
実施例2	2	21.5	21.5	23.5	22.0
実施例3	3	21.5	20.5	23.0	21.0
実施例4	4	19.5	18.0	23.0	20.0
比較例1	5	17.0	16.0	26.0	19.0
比較例2	6	17.5	17.0	25.0	17.5

転写性
90%以上転写率の転写電流範囲 (μA)

【0154】

【発明の効果】 帯電安定性に優れ、高画像濃度・潜像再現性を保持しつつ、高品位で鮮鋭な画像が得られる。特に従来のトナーと比較して幅広い転写ラチチュードが得られ、特に非磁性のフルカラートナーと同時一括転写するプロセスにおいて非常に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた画像形成装置の一例の説明図である。

【図2】図1の要部拡大図である。

【図3】感光体の構成の一例を示す説明図である。

25

【図4】形状係数SF-1, SF-2における、本発明の範囲を示す図である。

【図5】当接転写部材の一例を示す図である。

【符号の説明】

100 感光ドラム

102 現像スリーブ（トナー担持体）

103 当接ブレード

26

104 マグネットローラー

114 転写帯電ローラー

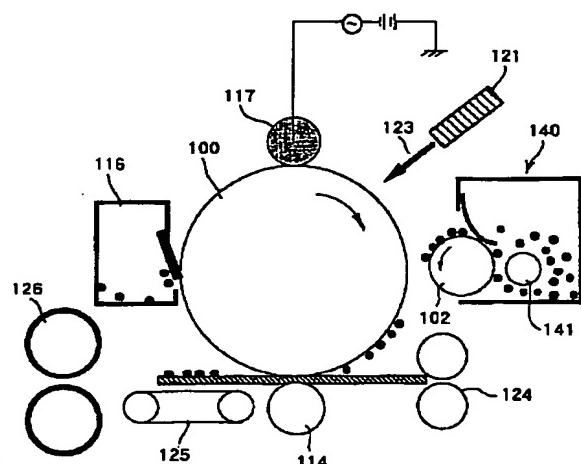
116 クリーナ

117 一次帯電ローラー

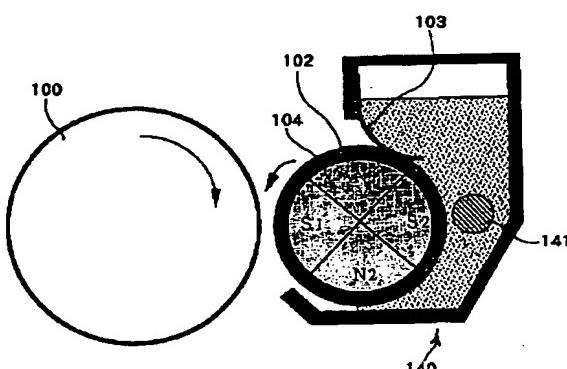
140 現像器

141 搅拌棒

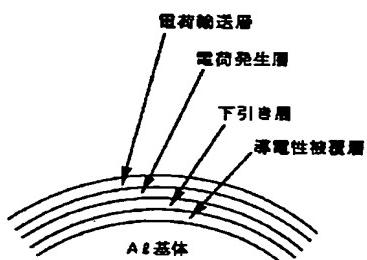
【図1】



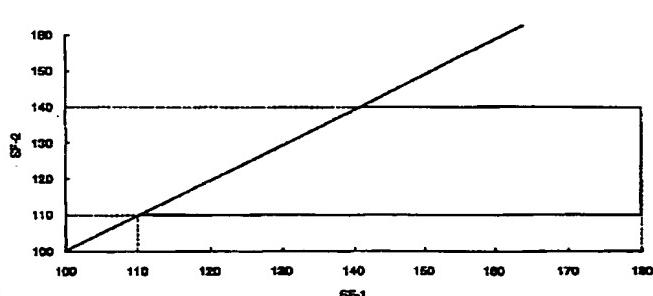
【図2】



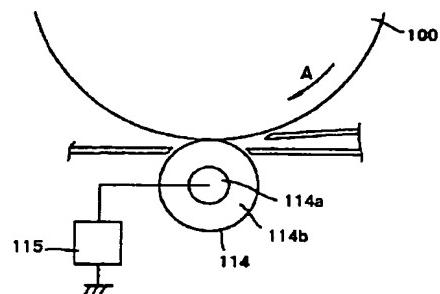
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 遊佐 寛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 田中 篤志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内